

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-2-96-100

УДК 502/504

**ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДНОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА  
АВТОШИН В КАЧЕСТВЕ АДсорбЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД  
ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ****APPLICATION OF SOLID CARBON RESIDUE OF TIRES PYROLYSIS  
AS AN ADSORBENT FOR WATER TREATMENT  
FROM ORGANIC SUBSTANCES****Макаревич Евгения Анатольевна,**  
старший преподаватель, e-mail: evgeniyamakarevich@mail.ru**Evgenia A. Makarevich<sup>1</sup>,** Senior Lecturer**Папин Андрей Владимирович,**

канд. техн. наук, доцент, e-mail: papinandrey@rambler.ru

**Andrew V. Papin<sup>1</sup>,** C. Sc. in Engineering, Associate Professor**Черкасова Елизавета Викторовна,**

канд. хим. наук, доцент, e-mail: chev.htnv@kuzstu.ru

**Elizaveta V. Cherkasova<sup>1</sup>,** C. Sc. in Chemistry, Associate Professor**Игнатова Алла Юрьевна,**

канд. биол. наук, доцент, allaignatova@rambler.ru

**Alla Y. Ignatova<sup>1</sup>,** C. Sc. in Biology, Associate Professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,  
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28  
T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian  
Federation

**Аннотация:**

В данной статье приводятся исследования по получению сорбентов на основе углеродного остатка пиролиза автошин. В ходе исследований проводилось облагораживание углеродного остатка с целью улучшения его технологических характеристик. Установлено, что суммарный объем пор в результате облагораживания увеличился в 2 раза. Также адсорбционная активность по йоду зависит от времени проведения реакции. Адсорбционная способность возрастает с увеличением времени взаимодействия с раствором йода. Облагороженный технический углерод класса крупности 0,2 мм обладает наилучшей адсорбционной активностью. При пропускании через фильтр водного раствора фенола концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> эффективность очистки составила около 35%, а при концентрации 0,1 г/дм<sup>3</sup> – около 85%. При повторном использовании фильтра поглощательная способность снижается до 50%. Снижение поглощательной способности происходит вследствие забивания сорбирующих микропор. Активация отработанного адсорбента фосфорной кислотой обеспечивает регенерацию его сорбционных свойств, позволяет использовать его повторно.

**Ключевые слова:** пиролиз автошин, сорбент, углеродный остаток, изношенные шины.

**Abstract:**

This article presents studies on the production of sorbents based on the carbon residue of pyrolysis of tires. During the studies refinement of the carbon residue was carried out with the aim of improving its technological characteristics. It was found that the total volume of pores as a result of refinement increased by 2 times. Also, iodine adsorption activity depends on the reaction time. Adsorption capacity increases with increasing interaction time with iodine solution. Refined carbon black, size class 0.2 mm has the best adsorption activity. When phenol water solution was passed through the filter at concentration of 1 g/dm<sup>3</sup>, the purification efficiency was about 35%, and at a concentration of 0.1 g/dm<sup>3</sup> – about 85%. When the filter is reused, the absorption capacity is reduced to 50%. The decrease in adsorption capacity is due to the clogging of the sorbent micropores. Activation

of the used adsorbent with phosphoric acid ensures a complete restoration of its adsorption properties and the possibility of its repeated use.

**Key words:** pyrolysis of tires, sorbent, carbon residue, worn tires.

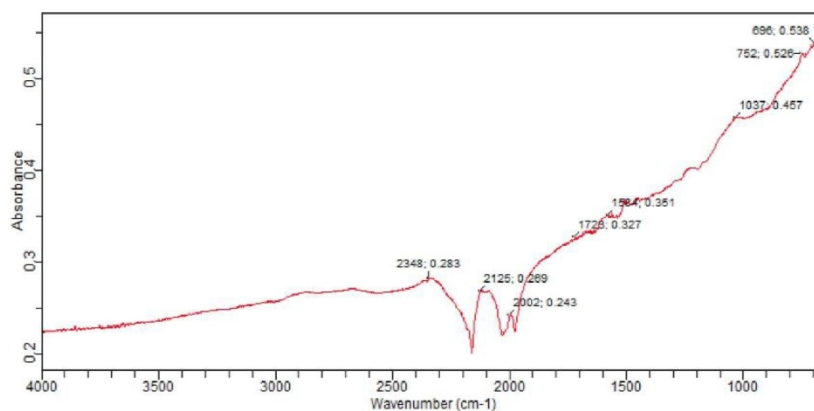
Автомобильный парк во всем мире, в частности, в России увеличивается с каждым годом. Соответственно, количество изношенных автомобильных шин имеет тенденцию к значительному ежегодному росту. Большую часть отработанных шин не подвергают ни восстановлению, ни переработке, что становится серьезной экологической проблемой, так как их накопление приводит к загрязнению окружающей среды. Влияние отходов резины на окружающую среду может быть сведено к минимуму путем переработки материала или извлечения энергии [1-2].

В настоящее время известны такие технологии переработки вышедших из эксплуатации автошин и других отходов производства резиновой промышленности, как механическое измельчение, получение тепловой и электрической энергии при

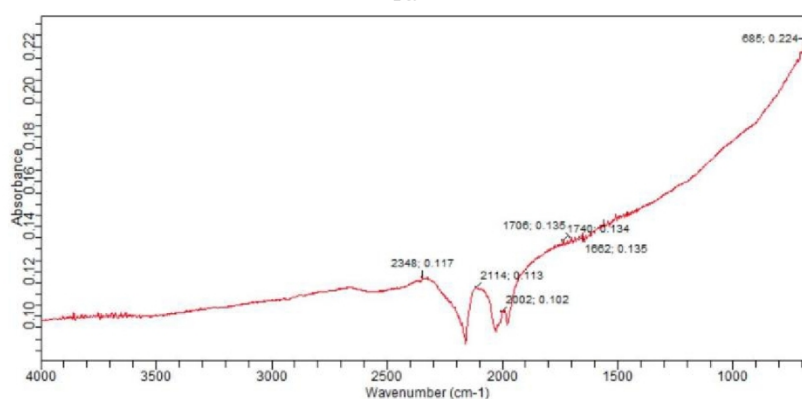
сжигании, термическая деструкция без доступа воздуха (пиролиз) [1-10].

Наиболее экологичным из перечисленных методов утилизации является пиролиз, так как при сжигании образуется огромное количество загрязняющих веществ. Также недостатками сжигания являются невозможность восстановления материала, крупные капиталовложения, потребность в очистке дымовых газов, выбросы  $\text{CO}_2$ , высокие эксплуатационные расходы [7].

Продуктами процесса пиролиза шин являются твердый остаток (30-40 мас.%), жидкая фракция (40-60 мас.%) и газы (5-20 мас.%). Твердый остаток содержит технический углерод и минеральные компоненты, первоначально присутствующие в шине. Этот твердый остаток может быть использован как усилитель в резиновой промышленности,



1a



1б

Рис.1. ИК-спектры твердого углеродного остатка пиролиза автошин:

а – ИК-спектр твердого углеродного остатка до облагораживания

б – ИК-спектр твердого углеродного остатка пиролиза автошин после облагораживания

Fig.1. IR spectrum of solid carbon residue of tires pyrolysis:

а - IR spectrum of solid carbon residue before refining

б - IR spectrum of the solid carbon residue of the tires pyrolysis after upgrading

Таблица 1. Зависимость адсорбционной активности сорбента по йоду от времени проведения реакции  
Tab. 1. The dependence of the adsorption activity of the sorbent by iodine on the time of the reaction

Образец	Адсорбционная активность сорбента по йоду в зависимости от времени проведения реакции, %		
	15 мин	20 мин	30 мин
Облагороженный технический углерод, Класс крупности 0,2мм	23,98	32,28	40,01
Облагороженный технический углерод, Крупность 1,5-1мм	13,13	15,20	16,17
Твердый остаток пиролиза автошин, Класс крупности 0,2мм	22,78	27,78	40,32

как активированный уголь или как бездымное топливо. Жидкая фракция представляет собой многокомпонентную смесь органических соединений и может использоваться в качестве высококалорийного топлива, материала для нефтепереработки или ресурса химических веществ. Парогазовая фаза состоит из сероводорода, водорода, оксидов углерода, смеси предельных и непредельных углеводородов и других, применяется как энергоноситель в процессе пиролиза. Для улучшения экономических показателей и экспансии реализации продуктов пиролиза необходимы дальнейшие исследования в области технологических условий, оптимизации, характеристики и обработки продуктов [5-8].

Одним из перспективных направлений использования пиролизного остатка является получение на его основе углеродных сорбентов.

Углеродные адсорбенты получают из различных материалов, которые содержат в большем или меньшем количестве сложные органические соединения, способные при определенных условиях образовывать твердый углеродный остаток.

Из-за доступности и невысокой стоимости углеродный остаток пиролиза автошин является потенциальным сырьем для получения сорбентов. Однако малоизученными остаются процессы подготовки данного сырья, технологии получения и регенерации, активации, а также технические свойства получаемой продукции [3-4].

В качестве объекта исследования был взят твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин компании ООО «КЭК+» (г. Калтан, Кемеровская область, Россия). Твердый остаток имеет токсичный запах, что ограничивает возможности его применения в различных областях. Проведенный элементный анализ показал, что твердый остаток пиролиза содержит около 80 мас.% С, 1,5 мас.% Н.

Был проведен технический анализ исходного углеродного остатка. В результате анализа данных установлено, что углеродный остаток имеет высокие значения зольности (до 20% мас.) и выхода

летучих веществ (до 12% мас.).

В ходе работы проводились исследования по облагораживанию твердого углеродсодержащего остатка методом магнитной сепарации, гравитационным обогащением, термической переработкой.

Термическая переработка твердого пиролизного остатка превращает его в качественное сырье для получения бездымного топлива и сорбентов. При облагораживании термической переработкой улучшаются качественные характеристики продукта, исчезает характерный запах, очищаются поры и становятся видны невооруженным глазом цилиндрические макроотверстия. Это открывает перспективы использования полученного облагороженного углеродного остатка в качестве адсорбента.

Элементный анализ показал, что облагороженный углеродный остаток содержит 86 мас.% С, около 1,0 мас.% Н.

Также было проведено исследование строения молекул твердого углеродного остатка до (рис. 1 а) и после облагораживания (рис. 1 б) методом инфракрасной спектроскопии. Было установлено, что при термическом облагораживании происходит разрыв кратных связей С-С, С-О, расщепление органических полисульфидных связей.

С целью изучения возможного использования углеродсодержащего твердого остатка пиролиза автошин в качестве адсорбента определена суммарная пористость, удельная поверхность по метиленовой сини, исследована временная зависимость адсорбционной активности по йоду.

Из результатов определения суммарного объема пор углеродсодержащего остатка пиролиза автошин следует, что при облагораживании объем пор увеличивается в 2 раза. После облагораживания поры хорошо видны невооруженным глазом.

Определена удельная поверхность облагороженного твердого остатка по метиленовой сини 70–75 м<sup>2</sup>/г.

Определена адсорбционная способность твердого углеродного остатка по йоду. На основе

полученных данных можно сделать вывод, что адсорбционная способность по йоду зависит от крупности частиц адсорбента (твердого углеродного остатка), от времени проведения реакции. Чем мельче частицы адсорбента и больше время взаимодействия с раствором йода, тем выше адсорбционная активность.

Сточные воды довольно часто загрязнены фенолами. Во избежание попадания фенолов в технические и питьевые воды различных объектов поставка задачи полноценной очистки воды от фенола в данный момент чрезвычайно актуальна. Ее решение осуществляется разработкой оптимальных технологических схем и поиском новых сорбентов, позволяющих существенно снизить его содержание в воде.

Поэтому нами была исследована возможность применения обгазированного твердого остатка пиролиза автошин для очистки воды от фенола. Сорбционная очистка воды выполнялась на лабораторной установке. В качестве адсорбента использовали обгазированный твердый углеродный остаток пиролиза автошин с размерами частиц 0,5–2 мм.

При пропускании через фильтр водного раствора фенола концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> эффективность очистки составила около 35%, при повторном использовании фильтра поглотительная способность

снижается до 15%.

При первом пропускании через фильтр водного раствора фенола концентрации 0,1 г/дм<sup>3</sup> эффективность очистки составила 80–85%. При повторном использовании фильтра поглотительная способность снизилась до 60–65%, при третьем использовании до 45–50%.

Снижение поглотительной способности происходит вследствие забивания сорбирующих микропор.

Для регенерации отработанного адсорбента использовали те же технологические операции, что и при его производстве. Установлено, что после регенерации адсорбционная активность обгазированного твердого остатка пиролиза по отношению к фенолу снижается. При первом пропускании через фильтр водного раствора фенола концентрации 0,1 г/дм<sup>3</sup> эффективность очистки составила 35–40%. При повторном использовании фильтра поглотительная способность снизилась до 20–22%, при третьем использовании – до 5–7%. Таким образом, для восстановления адсорбционных свойств требуется химическая активация адсорбента.

Активация отработанного адсорбента фосфорной кислотой обеспечивает регенерацию его сорбционных свойств и позволяет использовать повторно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // Соровский образовательный журнал. 1999. №12. С. 29 – 34.
2. Лукин В.Д. Регенерация адсорбентов / В.Д. Лукин, И.С. Анцыпович. – Л.: Химия, 1983. – 215 с.
3. Минхайдарова, Г.В. Экологические аспекты утилизации твердого углеродного остатка пиролиза изношенных шин // Дис. на соискание ученой степени кандидата наук – 2004 – Казань
4. Мухин В.М., Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
5. S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines [Waste Management Volume 28, Issue 12, Pages 2743-2749 (December 2008)]
6. S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends” [Fuel 87 (2008) 2111–2121]
7. Пичахчи О.Ю. Изучение возможности применения твердого продукта пиролиза автомобильных шин в процессе сорбции: // Автореф. дис. канд. техн. наук // URL: <http://masters.donntu.edu.ua/2004/feht/pichakhchi/diss/index.htm>
8. Позднякова, Е.П. Исследование физико-химических параметров продуктов утилизации автопокрышек методом пиролиза и их влияния на отрасли применения / Е.П. Позднякова, М.В. Статилко // Экология и промышленность. – 2007. – № 1. – С. 57-60.
9. Промышленные адсорбенты: учеб. пособие /М.Б. Алехина. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 116 с.
10. Современные технологические линии переработки изношенных автопокрышек. Основные направления использования активного порошка дискретно девулканизированной шинной резины / Никольский В.Г., Внукова Л.В., Вольфсон С.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А. // Вторичные ресурсы – 2008. – № 3.

## REFERENCES

1. Kuznecov B.N. Sintez i primenenie uglerodnih sorbentov // Sorovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1999. №12. p. 29 – 34.
2. Lukin V.D. Regeneraciya adsorbentov / V.D. Lukin, I.S. Ancypovich. – L.: Himiya, 1983. – 215 p.
3. Mirhaydarov, G.V. Ecological aspects of utilization of solid carbon residue of pyrolysis of used tires // Diss. for the degree of candidate of Sciences – 2004 – Kazan
4. Muhin V.M., Aktivnye ugli Rossii / V.M. Muhin, A.V. Tarasov, V.N. Klushin. – M.: Metallurgiya, 2000. – 352 p.
5. S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines [Waste Management Volume 28, Issue 12, Pages 2743-2749 (December 2008)]
6. S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends” [Fuel 87 (2008) 2111–2121]
7. Pichahchi, O.Yu. Study of the possibility of using a solid product of pyrolysis of automobile tires in the process of sorption: // autoref. dis. kand. Techn. sciences' // URL: <http://masters.donntu.edu.ua/2004/feht/pichakhchi/diss/index.htm>
8. Pozdnyakova, E.P. Study of physical and chemical parameters of products of utilization of tires by pyrolysis and their impact on the application industry / E.P. Pozdnyakova, M.V. Statilko // Ecology and industry. - 2007. - № 1. - p. 57-60.
9. Industrial adsorbents: studies. manual / M.B. Alekhina. – M.: RHTU im. D. I. Mendeleev, 2013. – 116 p.
10. Modern technological lines of processing of worn tires. The main directions of use of active powder discretely devulcanized tire rubber / Nikolsky V.G., Vnukova L.V., Wolfson S.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A. // Secondary resources-2008. - № 3.

Поступило в редакцию 11.03.2019

Received 11 March 2019